



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0081462
Application Number

출원년월일 : 2003년 11월 18일
Date of Application NOV 18, 2003

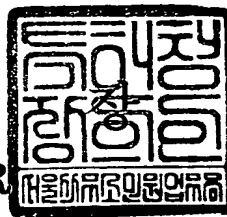
출원인 : 한국표준과학연구원
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE



2003 년 12 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.10.23
【발명의 명칭】	유리를 이용한 산화물 세라믹스의 표면개질 방법 및 표면개질된 산화물 세라믹스
【발명의 영문명칭】	Method for surface modification of oxide ceramics using glass and oxide ceramics resulted therefrom
【출원인】	
【명칭】	한국표준과학연구원
【출원인코드】	3-1998-007764-4
【대리인】	
【성명】	이주연
【대리인코드】	9-1998-000406-5
【포괄위임등록번호】	2003-068827-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조성재
【성명의 영문표기】	CH0, Seong Jai
【주민등록번호】	561223-1458316
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 122동 1403호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	추민철
【성명의 영문표기】	CHU, Min Cheol
【주민등록번호】	630209-1106414
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 431번지 공동관리아파트 2동 305호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박현민
【성명의 영문표기】	PARK, Hyun Min
【주민등록번호】	621114-1558812

【우편번호】 305-503
【주소】 대전광역시 유성구 송강동 한솔아파트 202동 1007호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 윤경진
【성명의 영문표기】 Y00N,Kyung Jin
【주민등록번호】 620525-1030118
【우편번호】 463-030
【주소】 경기도 성남시 분당구 분당동 샛별마을 403-604
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이주연 (인)
【수수료】
【기본출원료】 17 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 6 항 301,000 원
【합계】 330,000 원
【감면사유】 정부출연연구기관
【감면후 수수료】 165,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 정부출연연구기관등의 설립운영및 육성에관한법률 제2조에의한 정부 출연연구기관에 해당함을 증명하는 서류_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 내열부품, 내마모 부품 및 반도체 제조 장비용 부품 등으로 사용되는 알루미나계 세라믹스를 포함한 산화물 세라믹스의 표면개질 방법 및 처리된 산화물 세라믹스에 관한 것으로, 더욱, 상세하게는 유리를 열처리를 통하여 산화물 세라믹스 표면에 침투시킴으로서, 강도, 내열 충격 특성, 내마모성이 향상되고 가공에 의한 표면균열을 치유하도록 하는 산화물 세라믹스의 표면개질 방법 및 이에 의하여 제조된 산화물 세라믹스에 관한 것이다.

본 발명의 산화물 세라믹스의 표면개질 방법은 1000-1700℃의 온도에서 산화물 세라믹스 및 유리를 전기로를 비롯한 가열수단을 이용하여 수초 내지 수시간 열처리하는 단계를 포함한다.

본 발명의 산화물 세라믹스의 표면개질 방법은 적은 비용과 간단한 공정을 통하여 산화물 세라믹스의 강도, 내열 충격 특성, 내마모성을 향상시키는 효과를 갖는다.

【대표도】

도 1

【색인어】

산화물 세라믹스, 알루미나계 세라믹스, 지르코니아계 세라믹스, 열처리, 유리, 표면개질

【명세서】

【발명의 명칭】

유리를 이용한 산화물 세라믹스의 표면개질 방법 및 표면개질된 산화물 세라믹스{Method for surface modification of oxide ceramics using glass and oxide ceramics resulted therefrom}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1에서 제조된 본 발명의 시편의 표면부위 미세구조.

도 2는 실시예 1에서 제조된 본 발명의 시편의 내부 미세구조.

도 3은 유리를 침투시켜 표면을 개질한 알루미나계 세라믹스와 비교예로서 표면을 개질하지 않은 알루미나계 세라믹스의 강도 데이터에 대한 Weibull plot.

도 4는 유리를 침투시켜 표면 개질한 알루미나계 세라믹스와 비교예로서 표면개질하지 않은 알루미나계 세라믹스를 가열후 물에 급냉 시 가열 온도에 따른 표면 변화이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<5> 본 발명은 내열부품, 내마모부품 및 반도체 제조장비용 부품 등으로 사용되는 알루미나 등의 산화물 세라믹스의 표면개질 방법 및 처리된 산화물 세라믹스에 관한 것으로 더욱 상세하게는, 저열팽창성인 유리를 열처리를 통하여 산화물 세라믹스 표면에 침투시켜 표면개질을 통

하여 강도, 내열 충격 특성, 내마모성이 향상되고 가공에 의한 표면균열이 치유되도록 하는 산화물 세라믹스의 표면개질 방법 및 이에 의하여 제조된 산화물 세라믹스에 관한 것이다.

<6> 산화물 세라믹스는 금속원자와 산소원자의 강한 이온결합으로 경도가 높고 내산화성, 전기 절연성, 산이나 약품에 대한 우수한 내식성, 화학적 안정성 등이 우수하다. 따라서 전기 절연성이나 고주파 특성을 이용한 IC 기관 등의 전자기기 부품, 내마모나 내식성을 이용한 베어링 등의 산업기기 부품, 절삭공구 부품 등 특히, 반도체 제조 공정 중 열처리 공정에 필요한 주변 부품, 여러 분야의 산업에서 필요한 내열 부품 및 분위기 열처리용 튜브류 등 산업의 모든 분야에 폭 넓게 이용되고 있다.

<7> 대표적인 산화물 세라믹스로는 세라믹시장을 반 가까이 차지하는 알루미나계 세라믹스, 그리고 고인성 세라믹으로 주목받는 지르코니아계 세라믹스 등이 있다.

<8> 그러나, 일반적으로 산화물 세라믹스는 고유의 취성 파괴로 표면에 결함이 존재할 경우 재료의 강도가 저하되고, 하나의 주된 균열에서 급진적으로 파괴가 일어나는 취성파괴가 일어날 수 있어 제품이나 부품의 신뢰도를 낮추게 된다는 점이 단점이며, 이러한 문제가 세라믹스의 응용에 있어서 가장 큰 걸림돌이다.

<9> 또, 세라믹스는 그 고유의 취약성 때문에 부품을 가공 제조할 때 부품의 표면에 균열이 발생하기 쉽고 이는 품질 불량률을 상승시키고 결국 부품의 가격 상승을 초래한다.

<10> 산화물 세라믹스 중 가장 일반적인 알루미나계 세라믹스의 경우에는 산화물 세라믹스의 일반적인 문제 외에도 강도가 충분하지 못해 첨단 분야에 응용되기에는 적합하지 않고, 내열 충격 온도가 충분하지 못하여 240 ℃에서 급격하게 냉각할 경우 파손될 가능성이 높을 뿐 만

아니라, 내마모 특성이 충분하지 못하여 더 높은 하중 조건에서 사용될 메카니칼 씰 소재로서 적합하지 않다.

- <11> 세라믹스의 단점인 취성을 가장 많이 극복한 재료인 지르코니아계 세라믹스는 우수한 강도와 열충격 특성을 가지고 있으나, 비중이 높고 열팽창이 크며 경도가 낮고 주 용도는 상온용이다.
- <12> 또한, 지르코니아계 세라믹스는 세라믹스로서는 매우 큰 강도와 파괴인성을 가지고 있어 이를 부각시키는 파괴인성의 향상연구가 계속되어 왔으나, 현재 상품화된 재료들 간의 강도 값 차이가 최대 100% 이상일 정도로 물성의 편차가 심하여 재료의 가능성을 충분히 살린 신뢰성 있는 설계는 못하는 실정이다.
- <13> 이러한 산화물 세라믹스의 단점을 극복하기 위하여 미세구조를 제어하여 산화물 세라믹스를 강화하려는 연구는 수십 년 간 진행되어 왔다. 특히, 산화물 세라믹스 중 지르코니아계 세라믹스는 주로 파괴인성의 증가를 목적으로 연구되었으며, 알루미나계 세라믹스의 경우에는 입자크기를 줄여 결함크기를 줄이거나, 제 2상을 첨가하거나, 급랭 열처리 혹은 Cr_2O_3 등으로 표면층을 치환하여 표면에 압축응력을 형성시키는 강도 향상에 주력했다.
- <14> 대한민국 특허등록 제 329120호는 알루미나계 세라믹스의 내구성 및 내마모성을 향상시키기 위하여, Fe 등의 첨가제를 포함하는 분말 성형체를 상대적으로 산소분압이 낮은 분위기(N_2 , 95 N_2 -5 H_2 , H_2 등)에서 소결한 후 그보다 산소분압이 높은 분위기(80 N_2 -20 O_2 , O_2 등)에서 열처리하는 공정을 개시하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <15> 본 발명은 산화물 세라믹스의 강도, 내열 충격 특성, 내마모성을 향상시키고 부품 가공 제조시 발생하는 표면 균열을 치유할 수 있는 간단하고 저렴한 표면개질 방법을 제공하고자 한다.
- <16> 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 표면개질 방법에 의하여 처리된 산화물 세라믹스를 제공하고자 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 본 발명은 산화물 세라믹스의 표면에 열처리를 통하여 일반적으로 열팽창계수가 작은 유리를 침투시켜 표면특성을 개질하여 상기한 목적을 달성하고자 하는 발명이다.
- <18> 본 발명의 산화물 세라믹스의 표면개질 방법은 다음의 단계를 포함한다.
- <19> 산화물 세라믹스의 표면에 유리 분말을 도포하는 단계; 및
- <20> 1000-1700℃의 온도에서 산화물 세라믹스 및 유리 분말을 수초 내지 수시간 열처리하는 단계.
- <21> 상기 열처리 시간은 제품의 크기, 형상 열처리 온도에 따라 다르므로, 적절한 시간상 범위를 정하는 것은 곤란하나 대략 수초-10시간정도가 바람직하고, 열처리 장치는 일반적인 전기로를 비롯한 일반 가열 수단을 사용할 수 있다.
- <22> 유리란 SiO_2 를 기본으로 한 여러 산화물의 복합체이고, 일반적으로 열팽창계수가 산화물 세라믹스에 비하여 작으므로 본 발명의 목적에 적합한 물질이며, 특히, MgO , Al_2O_3 및 SiO_2 를 주성분으로 하는 유리가 본 발명의 목적에 적합하다.

- <23> 본 발명을 이루는 논리적 근거는 다음과 같다.
- <24> 일반적으로, 산화물 세라믹스는 높은 용점을 갖는 것으로 알려져 있고, 특히, 알루미늄은 2046℃ 에서 용융되고, 지르코니아는 2700℃에서 용융된다.
- <25> 이에 반하여, 유리는 조성에 따라 다르지만, 1000℃이상의 온도에서 용융되므로, 산화물 세라믹스에 유리를 올려놓고 통상 1000℃ 이상의 온도를 가하면 유리는 용융되어 액상이 되고 산화물 세라믹스의 표면 층에 침투된다.
- <26> 침투된 유리에 의해서 산화물 세라믹스의 균열이 채워져 치유되므로 강도가 향상이 되고, 특히, 모재인 산화물 세라믹스에 비하여 열팽창계수가 작은 유리를 이용 시는 상온으로 식히는 동안 산화물 세라믹스의 표면층에 압축응력이 발생하고, 이 압축응력으로 인하여 강도, 내열충격 특성, 내마모 특성이 향상된다.
- <27> 본 발명의 목적을 달성하기 위해서 유리가 아닌 기타 금속을 사용 시 금속을 녹이려고 열처리 시 공기 중에서는 산화물이 되므로 적합하지 않을 뿐 만 아니라, 이러한 산화를 방지하는 공정은 비용이 많이 드는 단점이 있는 바, 본 발명의 목적에는 유리가 적합함을 알 수 있다.
- <28> 다음 실시 예들을 통하여 본 발명을 좀 더 상세하게 설명하나, 본 발명이 다음 실시예에 한정되지는 않는다.
- <29> [실시예 1]
- <30> 저 열팽창 유리의 침투에 의한 알루미늄계 세라믹스의 표면 개질

- <31> 알루미나계 세라믹스를 성형하여 1650 °C에서 2 시간 동안 소결한 후 이 소결체를 높이 3 mm, 너비 4 mm, 길이 40 mm의 굽힘 강도 시편으로 가공하였다.
- <32> 시편의 표면에 알루미나계 세라믹스보다 열팽창계수가 작은 MgO, Al₂O₃ 및 SiO₂ 조성의 유리 조각을 올려놓고 1500 °C 공기 중에서 5~300 분 동안 열처리하였다. 그 결과 도 1에 도시된 바와 같이 시편의 표면 근처는 유리가 침투하여 알루미나계 세라믹스 입자들 사이를 채우고 있음을 확인할 수 있었다. (밝은 부분은 알루미나계 세라믹스이고 어두운 부분이 침투된 유리이다.)
- <33> 반면에, 시편의 내부는 도 2에서 도시된 바와 같이 유리가 침투하지 못하였다. 즉, 유리는 시편의 표면 부근만 침투하며 침투하는 깊이는 시간에 따라 증가함을 알 수 있다.
- <34> [실시예 2]
- <35> 표면 개질에 따른 강도 향상
- <36> 1500°C에서 30분 동안 열처리하여 유리를 침투시킨 시편을 표면에 묻어 있는 유리를 연삭하여 제거한 후 강도 시험을 하였으며, 비교 예로서 유리를 침투시키지 않은 알루미나계 세라믹스 시편의 본래 강도도 측정하였다.
- <37> 강도 측정은 ISO 14704 규격에 준하여 행하였고, 각각 30 개씩의 시편을 측정하여 평균 및 표준편차를 구하였다.
- <38> 표 1 은 알루미나계 세라믹스의 본래 강도, 저 열팽창 유리 침투 후의 강도 데이터를 나타낸 것이다.

<39> 【표 1】

	강도 (MPa)
비교 예: 알루미나계 세라믹스의 본래 강도	413 \pm 50
실시 예: 유리 침투 후의 강도	628 \pm 80

<40> 표 1에서 나타난 바와 같이 유리 침투시켜 표면을 개질함으로써 강도가 약 51 % 증가하였음을 확인할 수 있다.

<41> [실시예 3]

<42> 표면 개질에 따른 강도 신뢰성 향상

<43> 실시 예 2의 방법으로 유리를 침투시켜 표면을 개질한 시편의 강도 데이터와 비교 예로서 표면 개질 하지 않은 시편의 강도 데이터를 Weibull plot하였고, 그 결과는 도 3과 같다.

<44> 유리를 침투시켜 표면 개질한 알루미나계 세라믹스의 경우 Weibull modulus가 약 25로서 표면 개질하지 않은 알루미나계 세라믹스의 Weibull modulus 약 9보다 현저하게 컸다.

<45> 이는 표면 개질에 의하여 강도 신뢰성이 현저히 향상됨을 보여 주는 것이다.

<46> [실시예 4]

<47> 표면 개질에 따른 내 열 충격 특성 향상

<48> 실시예 2의 방법으로 유리를 침투시켜 표면 개질한 시편과 비교 예로서 표면 개질하지 않은 시편을 일정한 온도로 가열한 후 물로 급냉하여 열 충격에 의하여 균열이 생성되는지 여부를 관찰 비교하였다.

- <49> 균열 생성 여부 관찰을 용이하게 하기 위하여 관찰 직전 시편에 염료를 침투시켰고, 그 결과는 도 4에 도시된 바와 같이 표면 개질한 시편과 비교 예인 개질하지 않은 시편 모두 가열 온도가 낮을수록 생성되는 균열이 적음을 알 수 있다.
- <50> 그러나, 표면 개질하지 않은 시편은 240 °C 이상의 온도에서 급냉하면 예외 없이 균열이 생성되는데 비하여 (왼쪽 그림), 표면 개질한 시편은 270-280 °C 까지의 온도에서 급냉하여도 균열이 생성되지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 표면 개질에 의하여 내열 충격 특성이 향상 되었음을 보여 주는 예이다.
- <51> [실시에 5]
- <52> 저 열팽창 유리의 침투에 의한 지르코니아의 표면 개질 및 강도 향상
- <53> 지르코니아 세라믹스 소결체를 높이 3 mm, 너비 4 mm, 길이 40 mm의 굽힘 강도 시편으로 가공하였다.
- <54> 시편의 표면에 MgO, Al₂O₃ 및 SiO₂ 조성의 유리 조각을 올려놓고 1450°C 공기 중에서 5-300 분 동안 열처리하였다. 열처리하여 유리를 침투시킨 시편을 표면에 묻어 있는 유리를 연삭하여 제거한 후 강도 시험을 하였으며, 비교 예로서 유리를 침투시키지 않은 지르코니아 세라믹스 시편의 본래 강도도 측정하였다.
- <55> 강도 측정은 ISO 14704 규격에 준하여 행하였고, 각각 30 개씩의 시편을 측정하여 평균 및 표준편차를 구하였으며, Weibull 계수를 구하였다.
- <56> 표 2는 지르코니아 세라믹스의 본래 강도, 저 열팽창 유리 침투 후의 강도 데이터와 Weibull 계수를 나타낸 것이다.



<57> 【표 2】

	강도 (MPa)	Weibull 계수
비교 예: 지르코니아 세라믹스 의 본래 강도	760 ± 69	5
실시 예: 유리 침투 후의 강도	1038 ± 93	12

<58> 표 2에서 나타난 바와 같이 유리 침투시켜 표면을 개질함으로써 강도가 약 37 % 증가하였음을 확인할 수 있다. 그리고 Weibull 계수가 증가한 것을 보아 결함제거 효과가 있음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<59> 본 발명의 산화물 세라믹스 표면개질 방법은 적은 비용과 간단한 공정에 의하여, 강도가 높고 내열 충격 특성 및 내마모 특성이 우수하고, 강도가 균일해짐으로서 소재 및 부품의 신뢰성이 향상될 뿐 만 아니라, 균열을 치유함으로써 가공 제조 시 불량률을 감소시킬 수 있는 효과를 갖게 되므로, 내열부품, 내마모부품 및 반도체 제조 장비용 부품 등 광범위한 산업상 이용가능성이 기대된다.



【특허청구범위】

【청구항 1】

산화물 세라믹스의 표면에 유리 성분을 도포하는 단계; 및

산화물 세라믹스 및 유리 성분을 1000-1700℃의 온도에서 수초 내지 수시간 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화물 세라믹스의 표면개질 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 유리는 산화물 세라믹스에 비하여 열팽창계수가 작은 것을 특징으로 하는 산화물 세라믹스의 표면개질 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 유리는 MgO, Al₂O₃ 및 SiO₂를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 산화물 세라믹스의 표면개질 방법.

【청구항 4】

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 산화물 세라믹스는 알루미나계 세라믹스이고 열처리온도는 1500℃이고, 열처리시간은 5-300분인 것을 특징으로 하는 산화물 세라믹스의 표면개질 방법.

【청구항 5】

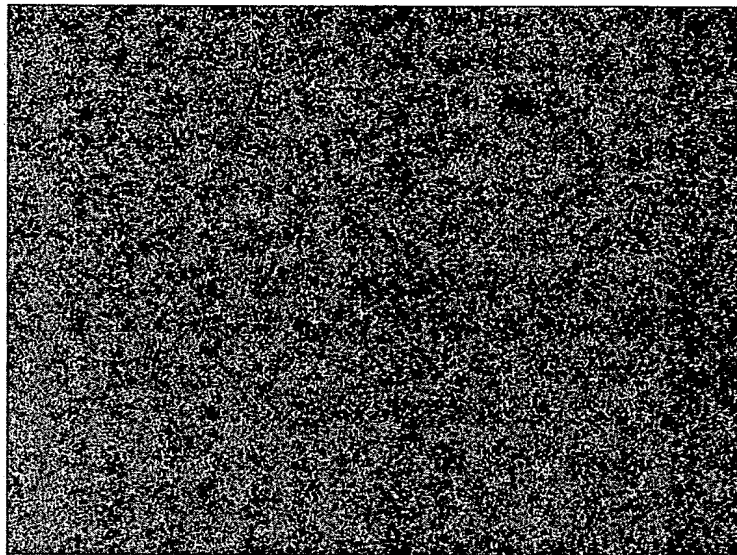
제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 산화물세라믹스는 지르코니아계 세라믹스이고, 열처리온도는 1450℃이고, 열처리시간은 5-300분인 것을 특징으로 하는 산화물 세라믹스의 표면개질 방법.

【청구항 6】

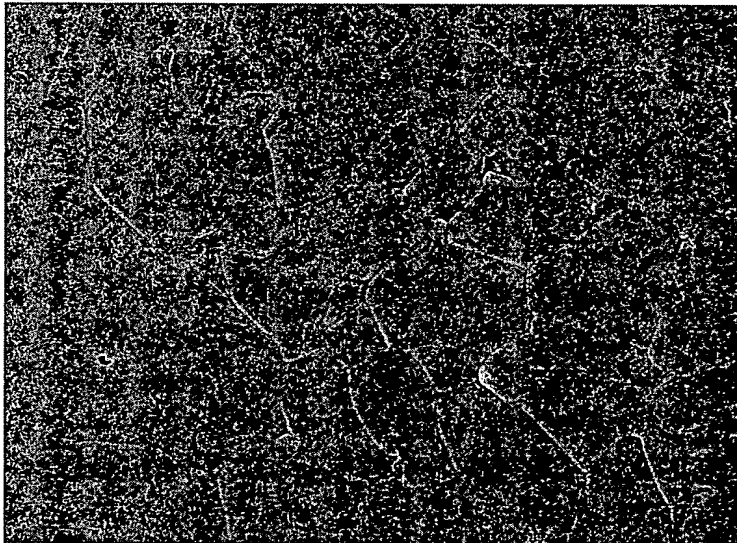
제 1항 내지 제 5항의 어느 한 항의 방법을 이용하여 표면개질된 산화물 세라믹스.

【도면】

【도 1】

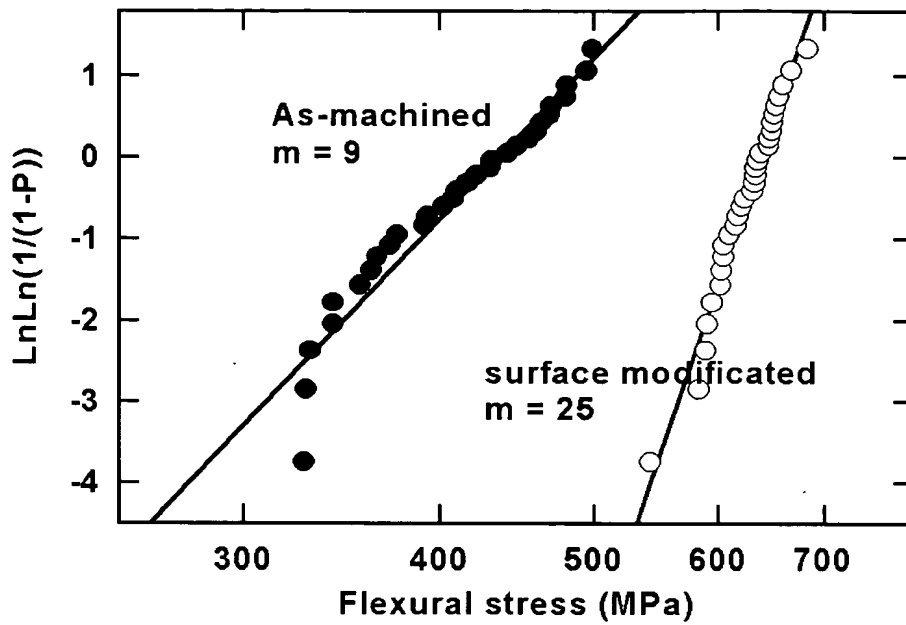


【도 2】

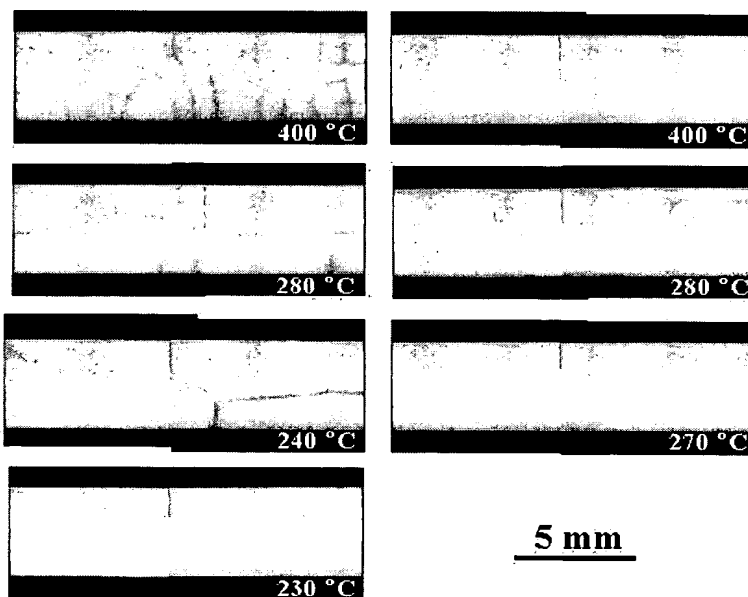


BEST AVAILABLE COPY

【도 3】



【도 4】



BEST AVAILABLE COPY